

明 細 書

有機分子の固定化方法とマイクロ・ナノ物品

技術分野

この出願の発明は、基板表面の微小領域に有機分子を所定パターンに沿って配置、配列させるための有機分子の固定化方法に関するものである。さらに詳しくは、フォトリソグラフィなどの光学材料や光学デバイス等の機能性マイクロ・ナノ物品の作製に有用な、有機分子の固定化方法と、これにより作製されるマイクロ・ナノ物品に関するものである。

背景技術

従来、フォトリソグラフィをはじめとするマイクロ・ナノスケールの材料やデバイスの作製にはフォトリソグラフィに代表される半導体プロセスが応用されてきた（たとえば非特許文献 1 を参照）が、これらはプロセスが多段階かつ非常に複雑で、使用する装置も高価であるうえ、使用可能な素材がシリコンなどのごく限られたものであったため機能性に乏しく、材料としての魅力に欠けていた。また、これらの材料は外場による特性のコントロール、たとえば電場や磁場による光学特性の制御等は不可能であり、デバイスへの応用に制限があった。

非特許文献 1 : 「Photonic-bandgap microcavities in optical waveguides」, J. S. Foresi, P. R. Villeneuve, et al., Nature, Vol. 390. p. 143, 1997.

そこで、この出願の発明は、以上のような従来の問題点を解消し、各種の機能性有機分子を利用して、フォトリソグラフィをはじめとする各種の機能性マイクロ・ナノ材料やそれらの物品を簡便に、かつ安価に作製することが可能であって、材料の選択や、形状、パターンの選択の自由度も大きい、新しい技術手段を提供することを課題としている。

発明の開示

この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、第1には、基板上の、有機分子を含有する光硬化性樹脂に光照射して所定パターンで光硬化性樹脂を硬化させ、未硬化部分を除去することで、所定パターンで有機分子を基板に固定することを特徴とする有機分子の固定化方法を提供する。

そしてこの方法について、第2には、集光された光を所定パターンで照射して光硬化性樹脂を所定パターンで硬化させることを特徴とする有機分子の固定化方法を、第3には、レーザー光を照射し、光硬化性樹脂を所定パターンで硬化させることを特徴とする有機分子の固定化方法を、第4には、マスクパターンを用いて光を照射し、光硬化性樹脂を所定パターンで硬化させることを特徴とする有機分子の固定化方法を、第5には、特定の波長の光を吸収する有機分子を含有させ、含有させた有機分子の吸収する波長の光を照射して光硬化性樹脂を硬化させることを特徴とする有機分子の固定化方法を提供する。

また、この出願の発明は、第6には、光照射により基板上に所定パターンで光硬化性樹脂を硬化させ、次いで有機分子含有の溶液と接触させて光硬化性樹脂内に有機分子を浸透させることを特徴とする有機分子の固定化方法を提供し、第7には、有機分子の溶液に浸漬して有機分子を浸透させることを特徴とする有機分子の固定化方法を提供する。

そして、これらの方法について、第8には、集光された光を所定パターンで照射して光硬化性樹脂を所定パターンで硬化させることを特徴とする有機分子の固定化方法を、第9には、レーザー光を照射し、光硬化性樹脂を所定パターンで硬化させることを特徴とする有機分子の固定化方法を、第10には、マスクパターンを用いて光を照射し、光硬化性樹脂を所定パターンで硬化させることを特徴とする有機分子の固定化方法を提供する。

さらにこの出願の発明は、第 1 1 には、集光された光のビーム形状により光硬化性樹脂の硬化形状を制御することを特徴とする以上いずれかの有機分子の固定化方法を提供し、第 1 2 には、以上いずれかの方法の繰返し、もしくは組合わせによって、複数種の有機分子の各々を、光硬化性樹脂の別々の硬化部に固定することを特徴とする有機分子の固定化方法を提供し、第 1 3 には、有機分子が、光、磁性および電子機能のうちの少なくとも 1 種の機能性を有する分子であることを特徴とする有機分子の固定化方法を提供する。

また、この出願の発明は、第 1 4 には、以上いずれかの方法により作製されたことを特徴とするマイクロ・ナノ物品を提供する。

マイクロ・ナノパーツの作製に応用することにより、屈折率・磁性・誘電率・導電率などを高い自由度で制御でき、様々な機能性を持たせることができるため、光学やナノテクノロジーをはじめとする広範な分野での応用、特にフォトニック結晶としての応用が期待され、光学・磁気・電気特性などの格段の向上が期待できるうえ、従来の半導体プロセスと比較して簡略かつ低コストなプロセスであるため、製造時間およびコストを大幅に削減できるなど、その効果は極めて大きい。

また、たとえば具体的には、レーザー光を集光・照射するというシンプルなプロセスによって様々な機能性有機分子を任意の形状・配列で固定することができ、そのサイズはレーザー光源を選択することでナノメートル～ミリメートルスケールまで変化させることができる。さらに、その繰返ししないしは組み合わせによって複数の有機分子を同一基板上に配置できるなど、その技術的效果は大きい。

図面の簡単な説明

図 1 は、この出願の発明の方法を例示した工程図である。

図 2 は、実施例 1 のドットパターンの蛍光顕微鏡写真である。

図 3 は、実施例 2 の蛍光顕微鏡写真である。

図 4 は、実施例 3 のドットパターンの蛍光顕微鏡写真である。

図 5 は、実施例 3 のドットパターンの SEM 像である。

図 6 は、実施例 4 における有機分子浸透前のドットパターンの光学写真（１）と、有機分子浸透後のドットパターンの蛍光顕微鏡写真（２）である。

発明を実施するための最良の形態

上記のような特徴を有するこの出願の発明について以下にその実施の形態について説明する。

この出願の発明は、上記のとおり、基板上の有機分子を含有する光硬化性樹脂に光照射して所定パターンで光硬化樹脂を硬化させ、未硬化部分を除去することで、所定パターンで有機分子を基板に固定することを特徴としているが、光硬化性樹脂の種類やその性質、反応性に応じて照射される光の波長が選択されることになる。波長 390～820 nm の可視光、あるいは 390 nm 以下の紫外光のいずれでもよい。また光源はレーザー光を照射するためのものでもよいし、あるいは蛍光灯や水銀ランプ、ハロゲンランプ等でもよい。

より好適には、この出願の発明では、波長回折限界に近い領域にまで集光された光を所定パターンで照射して光硬化性樹脂を所定パターンで硬化させること、特に可視または紫外のレーザー光を照射して光硬化性樹脂を所定パターンで硬化させることが好適な形態として考慮される。あるいはまた、この出願の発明においては、マスクパターンを用いて光を照射し、光硬化性樹脂を所定パターンで硬化させてもよい。

光照射して硬化させる光硬化性の樹脂はその種類は、たとえばアクリル樹脂系、メタクリル樹脂系等の各種であってよく、含有させる有機分子とは反応しないものである。これらの光硬化性樹脂は、有機分子を含有するものとして基板上に配設されているが、この際には、有機分子を含有させた光硬化性樹脂のエーテル、THF、ケトン、エステル、DM

SO、ニトリル、DMF、トルエン等の有機溶媒溶液を基板表面に塗布、散布、あるいは所定パターンでの滴下等の手段が適宜に採用される。

たとえば図1の方法(A)に示したように、一つの形態例としては、通常の光硬化性樹脂の溶液に有機分子を添加混合し、この溶液を、基板に塗布することが示される。この塗布後に、たとえば紫外レーザー光を所定パターンで照射し、エタノール等で未硬化部を除去し、所定パターンで硬化された光硬化性樹脂のドット配列を得ることになる。未硬化部分の除去は、各種の有機溶媒による溶解除去として容易に実現される。もちろんガスによる除去であってもよい。

いずれにしても、この場合、各々のドットには、有機分子が固定化される。レーザー光のビーム形状によって、ドット形状、その大きさ等が制御可能とされる。ドット径は、ナノメートルからミリメートルのスケールまでの範囲で選択可能とされる。

また、このような方法においては、図1の方法(B)のように、特定の波長の光を吸収する有機分子を含有させ、含有させた有機分子の吸収する波長の光を照射して光硬化性樹脂を硬化させてもよい。この場合、光硬化性樹脂が紫外光によって硬化されるものであっても、有機分子の光吸収を介して、可視光でも光硬化性樹脂を硬化させることが可能になる。

そしてまた、この出願の発明においては、光照射により基板上に所定パターンで光硬化性樹脂を硬化させ、次いで有機分子含有の溶液と接触させて光硬化性樹脂内に有機分子を浸透させることを特徴とする有機分子の固定化方法も提供される。

有機分子含有溶液と硬化樹脂との接触は、有機分子含有溶液の散布、流下、塗布等の様々な手段で行うことができるが、より簡便には、たとえば図1の方法(C)として例示したように、有機分子の溶液に浸漬して有機分子を浸透させる方法が考慮される。

有機分子の浸透に先行する光硬化性樹脂の硬化については、前記と同

様に、集光された光を所定パターンで照射して光硬化性樹脂を所定パターンで硬化させること、特に好適には、レーザー光を照射し、光硬化性樹脂を所定パターンで硬化させることが考慮される。

もちろん、マスクパターンを用いて光を照射し、光硬化性樹脂を所定パターンで硬化させる方法であってもよい。

以上のようなこの出願の発明では、たとえば図1の方法(A)(B)(C)等の各手法を繰り返すことや組み合わせによって、複数種の有機分子の各々を、光硬化性樹脂の別々の硬化部や、あるいは同一の硬化部に固定することが可能ともされる。

有機分子については各種の機能を有するものから好適に選択することができる。たとえば、光学機能や、磁性機能、電子機能等である。これらの有機分子としては、たとえば、クマリン6、クマリン545、ZnTPP、アントラセン、ジシアノアントラセン、Nile Red、フルオレッセイン、ピレン等が例示される。同様に基板についても各種であってよい。樹脂、ガラス、セラミックス、金属、あるいはそれらの2種以上の複数体である。

そこで以下に実施例を示し、さらに詳しく説明する。もちろん以下の例によって発明が限定されることはない。なお、以下の例においては、D-MEC社の紫外線硬化樹脂(SCR701)を用いている。また、有機分子の種類は、クマリン、ジシアノアントラセン、ジנקテトラポルフィニンとした。これらはいずれも市販のものを用いた。有機分子を光硬化性樹脂に含有させるときはこれらの有機分子のいずれかを光硬化性樹脂に直接添加し混合した。照射はパルス光源を用い、単一のドットを作製するのに1ないし複数回のパルス照射している。1パルスあたりのエネルギーは、紫外レーザー光の場合は約 300 J/cm^2 、可視レーザー光の場合は約 6 mJ/cm^2 とした。

実 施 例

<実施例 1>

図 1 (A) の方法に従って塗布した、有機分子としてジシアノアントラセンを含有する光硬化樹脂に、集光された紫外レーザー光を照射することで目的の部分のみを硬化し、その後未硬化部分をエタノールで除去した。作製したドットパターンは蛍光顕微鏡写真を図 2 に示した。ドットのサイズと間隔はそれぞれ $50\ \mu\text{m}$ および $160\ \mu\text{m}$ であった。同様に他の有機分子でもこのようなドットパターンが作製可能であり、任意の形状・配列で作製可能であることが確認された。

<実施例 2>

実施例 1 と同様の方法の繰り返しによる同一基板上への複数の有機分子の固定を行った。有機分子として、クマリン、ジンクテトラポルフィニン (ZnTPP)、ジシアノアントラセンを含有する光硬化樹脂をそれぞれ調整し、まずジンクテトラポルフィニンを含有する光硬化樹脂を用いポリエチルメタクリレート (PEMA) 基板上にジンクテトラポルフィニンを固定したのち、クマリンを含有する光硬化樹脂を基板に塗布し、同じくクマリンを固定した。さらに、ジシアノアントラセンを含有する光硬化樹脂を塗布し、同様にして固定した。これにより得られた基板を蛍光顕微鏡で観察した結果が図 3 であり、同一基板上への複数の有機分子の固定が可能であることを示している。

<実施例 3>

図 1 (B) の方法に従って、有機分子としてクマリンを含有する紫外線硬化樹脂に可視レーザー光を照射することで目的の部分のみを硬化し、その後未硬化部分をエタノールで除去した。図 4 は、作製したドットパターンを示した蛍光顕微鏡写真である。ドットサイズおよびドット間隔はそれぞれ $1\ \mu\text{m}$ および $10\ \mu\text{m}$ であった。通常可視光では硬化しない紫外線硬化樹脂を可視光 (クマリンが吸収する波長域の光) で硬化することができた。同様に、他の有機分子でも作製可能であり、硬化が

可能な光の波長域は含有させる有機分子により変化することが確認された。

図5は、上記のドットパターンを走査型電子顕微鏡で観察した結果を示したものであり、それぞれのドットが円錐状の形状をしていることが確認された。これはビームの形状を反映した形であり、それを変化させることで四角錐や三角錐をはじめ、様々な形状のドットが作製可能である。

＜実施例4＞

紫外線硬化樹脂に紫外レーザー光を照射することで目的の部分のみを硬化し、その後未硬化部分をエタノールで除去した。図6（1）は、作製したドットパターンの光学写真である。その後、有機分子としてクマリンを溶解した溶液中に作製したドットパターンを浸漬し、クマリンを浸透させて固定した。図6（2）は、クマリン浸透後のドットパターンの蛍光顕微鏡写真である。図1（C）の方法に従って溶液に浸漬することによって、あらかじめ作られたドット内にクマリンが浸透し、固定されることが確認された。

産業上の利用可能性

上記のとおりこの出願の発明では、様々な機能性を有する有機分子を、簡便に、任意の形状、配列で基板に固定することができ、優れた光学的、電氣的、あるいは磁氣的特性が期待でき、たとえば、特定の屈折率を持ったドットを特定のピッチで配列することで光学的に優れたフォトニック結晶を容易に作製することができる。また、複数種の有機分子を同一の微小領域内に配置する、あるいはごく近接した異なる微小領域内に配置することも可能であり、さらには、特定の光を吸収する有機分子を含有させることにより、光硬化樹脂の硬化する波長域を容易に制御することもできる。

請求の範囲

1. 基板上の、有機分子を含有する光硬化性樹脂に光照射して所定パターンで光硬化性樹脂を硬化させ、未硬化部分を除去することで、所定パターンで有機分子を基板に固定することを特徴とする有機分子の固定化方法。
2. 集光された光を所定パターンで照射して光硬化性樹脂を所定パターンで硬化させることを特徴とする請求項1の有機分子の固定化方法。
3. レーザー光を照射し、光硬化性樹脂を所定パターンで硬化させることを特徴とする請求項2の有機分子の固定化方法。
4. マスクパターンを用いて光を照射し、光硬化性樹脂を所定パターンで硬化させることを特徴とする請求項1の有機分子の固定化方法。
5. 特定の波長の光を吸収する有機分子を含有させ、含有させた有機分子の吸収する波長の光を照射して光硬化性樹脂を硬化させることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかの有機分子の固定化方法。
6. 光照射により基板上に所定パターンで光硬化性樹脂を硬化させ、次いで有機分子含有の溶液と接触させて光硬化性樹脂内に有機分子を浸透させることを特徴とする有機分子の固定化方法。
7. 有機分子の溶液に浸漬して有機分子を浸透させることを特徴とする請求項6の有機分子の固定化方法。
8. 集光された光を所定パターンで照射して光硬化性樹脂を所定パターンで硬化させることを特徴とする請求項6または7の有機分子の固定化方法。
9. レーザー光を照射し、光硬化性樹脂を所定パターンで硬化させることを特徴とする請求項8の有機分子の固定化方法。
10. マスクパターンを用いて光を照射し、光硬化性樹脂を所定パターンで硬化させることを特徴とする請求項6または7の有機分子の固定化方法。

1 1. 集光された光のビーム形状により光硬化性樹脂の硬化形状を制御することを特徴とする請求項 1 ないし 1 0 のいずれかの有機分子の固定化方法。

1 2. 請求項 1 ないし 1 1 のいずれかの方法の繰返し、もしくは組合わせによって、複数種の有機分子の各々を、光硬化性樹脂の別々の硬化部に固定することを特徴とする有機分子の固定化方法。

1 3. 有機分子が、光、磁性および電子機能のうちの少なくとも 1 種の機能性を有する分子であることを特徴とする請求項 1 ないし 1 2 のいずれかの有機分子の固定化方法。

1 4. 請求項 1 ないし 1 3 のいずれかの方法により作製されたことを特徴とするマイクロ・ナノ物品。

図 1

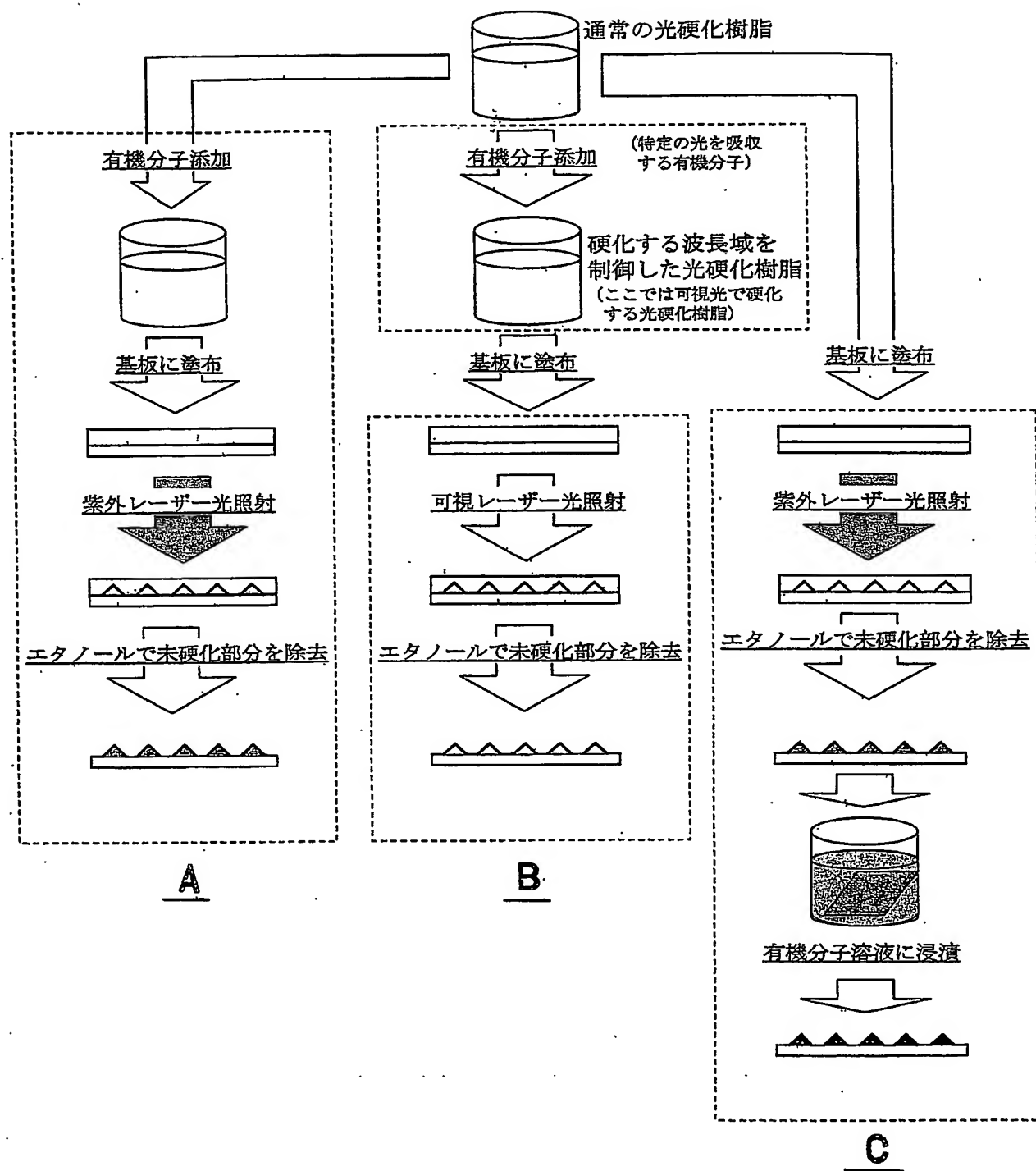


図 2

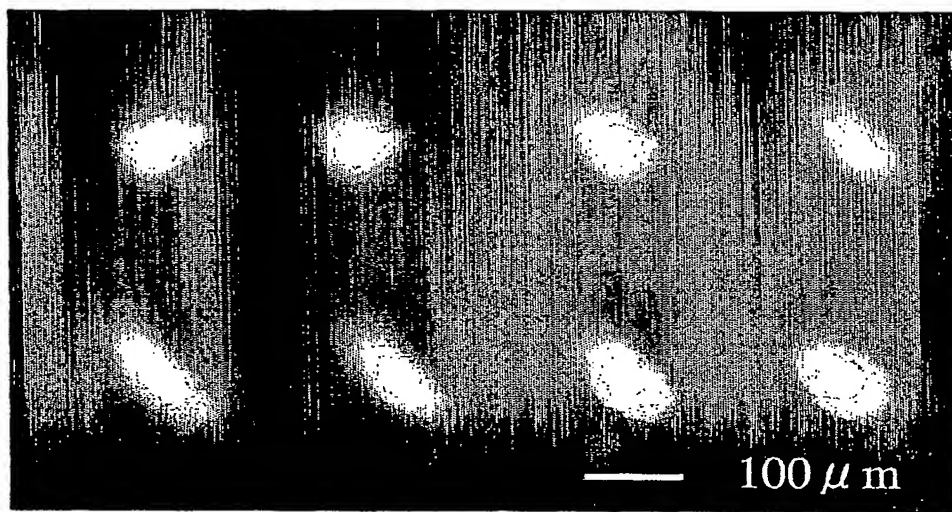


図 3

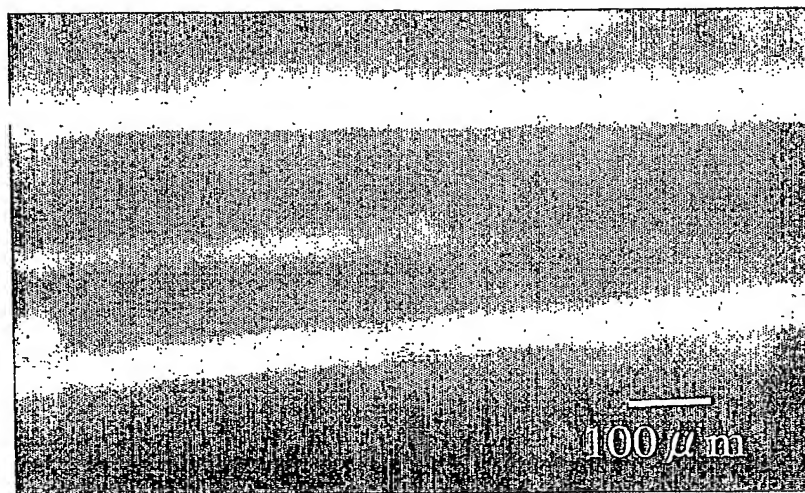


図 4

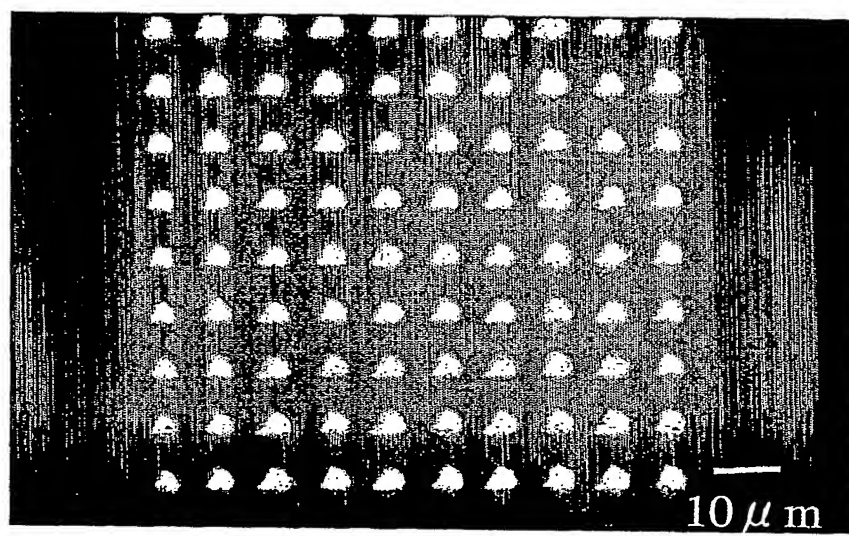


図 5

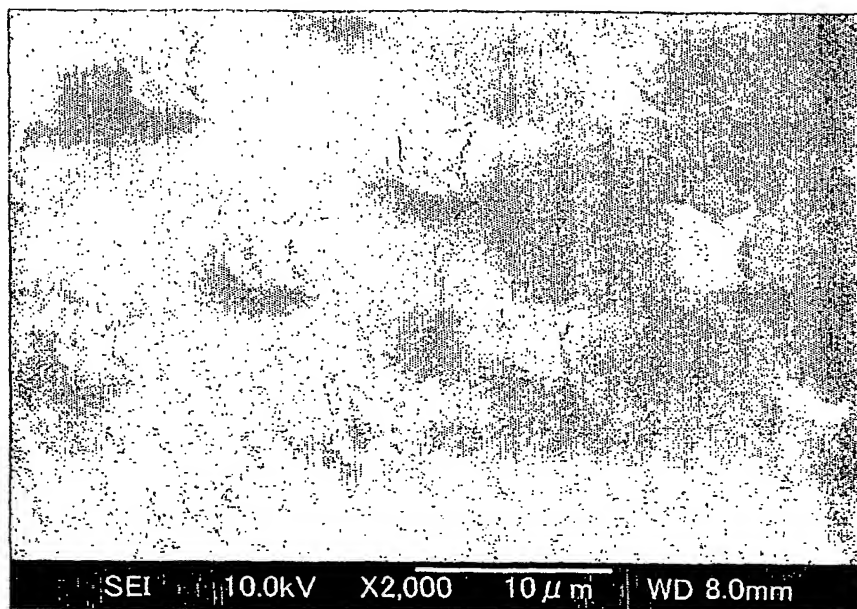
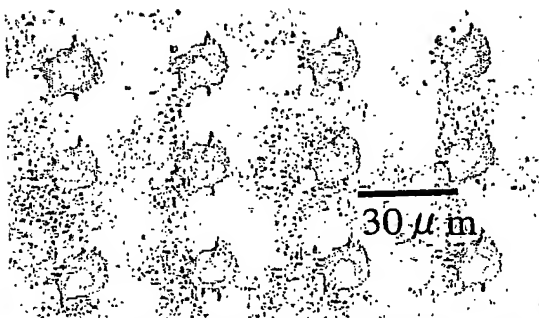
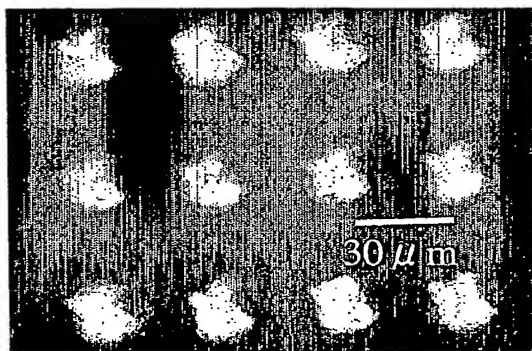


図 6

(1)



(2)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017313

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G03F7/004, G03F7/38, G03F7/40, B32B3/00, G02B1/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G03F7/004, G03F7/38, G03F7/40, B32B3/00, G02B1/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-363209 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 18 December, 2002 (18.12.02), Full text (Family: none)	1-14
X	JP 2002-83688 A (JSR Corp.), 22 March, 2002 (22.03.02), Full text & EP 1150165 A1 & US 2001/44075 A1	1-14
X	JP 8-22116 A (Kobe Steel, Ltd.), 23 January, 1996 (23.01.96), Full text (Family: none)	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 February, 2005 (01.02.05)

Date of mailing of the international search report
15 February, 2005 (15.02.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ G 03 F 7 / 004, G 03 F 7 / 38, G 03 F 7 / 40, B 32 B 3 / 00, G 02 B 1 / 02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ G 03 F 7 / 004, G 03 F 7 / 38, G 03 F 7 / 40, B 32 B 3 / 00, G 02 B 1 / 02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2005年
 日本国実用新案登録公報 1996-2005年
 日本国登録実用新案公報 1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2002-363209 A (富士写真フイルム株式会社) 2002. 12. 18, 全文 (ファミリーなし)	1-14
X	J P 2002-83688 A (ジェイエスアール株式会社) 2 002. 03. 22, 全文 & EP 1150165 A1 & US 2001/44075 A1	1-14
X	J P 8-22116 A (株式会社神戸製鋼所) 1996. 0 1. 23, 全文 (ファミリーなし)	1-14

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01. 02. 2005.

国際調査報告の発送日

15. 2. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中澤 俊彦

2H

9221

電話番号 03-3581-1101 内線 3231